

Helsinki 28.5.2004

ETUOIKEUSTODISTUS
PRIORITY DOCUMENT

REC'D 10 AUG 2004

WIPO

PCT



Hakija
Applicant

Outokumpu Oyj
Espoo

Patenttihakemus nro
Patent application no

20031083

Tekemispäivä
Filing date

17.07.2003

Kansainvälinen luokka
International class

C22B

Keksinnön nimitys
Title of invention

"Menetelmä rikasteiden aikaansaamiseksi"

Täten todistetaan, että oheiset asiakirjat ovat tarkkoja jäljennöksiä Patentti- ja rekisterihallitukselle alkuaan annetuista selityksestä, patenttivaatimuksista ja piirustuksista.

This is to certify that the annexed documents are true copies of the description, claims and drawings originally filed with the Finnish Patent Office.


Pirjo Kalla
Tutkimussihteeri

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Maksu 50 €
Fee 50 EUR

Maksu perustuu kauppa- ja teollisuusministeriön antamaan asetukseen 1027/2001 Patentti- ja rekisterihallituksen maksullisista suoritteista muutoksineen.

The fee is based on the Decree with amendments of the Ministry of Trade and Industry No. 1027/2001 concerning the chargeable services of the National Board of Patents and Registration of Finland.

Osoite: Arkadiankatu 6 A Puhelin: 09 6939 500
P.O.Box 1160 Telephone: + 358 9 6939 500
FIN-00101 Helsinki, FINLAND

Telefax: 09 6939 5328
Telefax: + 358 9 6939 5328

MENETELMÄ RIKASTEIDEN AIKAANSAAMISEKSI

Tämä keksintö kohdistuu menetelmään rikasteiden aikaansaamiseksi kuparipitoisista raaka-aineista, kuten malmeista.

5

Primäärysten kupariraaka-aineiden käsittelemiseksi on lähinnä kaksi päälinjaa. Toinen on rikastus-sulatus-raffinointielektrolyysilinja ja toinen liuotus, lähinnä kasaliuotus-neste-neste-uutto ja talteenotto elektrolyyttisellä linjalla. Raaka-aineiden laatuun, ympäristösuojellisiin, maantieteellisiin ja taloudellisiin syihin liittyen molemmat prosessointilinjat ovat kohtaamassa kasvavia vaikeuksia.

Lähdettäessä rikastamaan kuparipitoisia raaka-aineita joudutaan usein toteamaan, että iso osa mineraalisaatiosta on hapettunutta ja ehkä vaikeasti vaahdotettavissa. Tällaisia ovat varsinkin kuparisilikaatteja ja rautaoksideja sisältävät kuparimalmiot. Myöskin kuparisulfidi-pyriitti-sekarakeet voivat olla vaahdotusta ajatellen lähes mahdottomia. Oma ongelmakenttä sinänsä ovat hienorakeiset, usein pyriittiset kupari-sinkki-lyijy-malmiot. Näiden malmioiden käsittely perinteisesti johtaa tavanomaisesti varsin heikkoon tulokseen saanteja ja rikastepitoisuuksia ajatellen. Kun kuljetuskustannukset sulattoon ovat hyvälaatuisellakin rikasteella kilpailua ajatellen usein liian korkeat, niin sitä ne ovat vielä suurem-
20 massa määrin heikkolaatuiselle rikasteelle. Tällöin lisäksi ympäristöhaitat kasvavat kahdella paikkakunnalla, esimerkiksi arseenin takia. Itse sulatusprosessi on tyypillisesti monivaiheinen, sisältäen sulatuksen esim. liekkisulatusuunissa, konvertoinnin, anodiunikäsitteilyn, kaasuille rikkihappovalmistuksen ja kuonalle
25 sähköuuni- tai rikastuskäsitteilyn. Syynä monivaiheisiin, taloudellisesti tehottomiin sulatuksiin ovat monesti syöttöön eli rikasteen heikko laatu.

Mitä tulee toiseen valtamenetelmään – kasaliuotuksesta lähtevään prosessointiin, on silläkin edessä vaikeammat ajat. Niin kauan kuin malmi ei sisällä merkittävästi jalometalleja, eikä merkittävästi kuparia kalkopyriittinä, CuFeS_2 , tai muuna vaikeasti liukenevana yhdisteenä, on asia kohtuullisen hyvin. Kuitenkin pääsääntöisesti kasvava osa jo toiminnassakin olevien kaivosten raaka-aineesta
30

muodostuu nimenomaan hidasliukoisista kuparimineraaleista. Tämä merkitsee lisääntyviä kustannuksia. Lisäksi neste-neste-uuttoon perustuvassa menetelmässä on haittapuolena lähes kaikkien kaivosten rajoittunut elinikä. Jos koko prosessiketju kaivoksesta katodikupariin pohjautuu yhteen esiintymään, on laitos tavanomaisesti kestävämmässä tilanteessa malmivarojen ehtyessä. Lopputulos on, että investoidun pääoman tuotto ei ole paras mahdollinen.

- Geologiassa on havaittu jo ainakin sata vuotta sitten metallisulfidien taipumus muuttua esimerkiksi saostamalla liuksesta toisen alkuaineen ioneja sulfideiksi.
- 10 Havainnot muuttuivat vähitellen todelliseksi tiedoksi ilmiön syistä, siinä määrin, että noin 50 vuotta sitten asiasta julkaistiin US-patentti 2,568,963. Tämän US-patentin mukaisesti kuparirikaste jaetaan liuotettavaan ja kuparisulfidin (CuS) saostukseen käytettävään fraktioon. Saatu CuS liuotetaan sulfaatiksi kuparin tuottamiseksi. Kiinteät ja liukoiset sivukomponentit vain poistetaan prosessista.
- 15 Myöhemmin v. 1956 em. keksijöiden toimesta julkaistiin uusi US-patentti 2,755,172, jossa liukoksen metalli-ionit, kupari, koboltti, nikkeli ja sinkki, saostetaan sulfideina vuorotellen järjestyksessä CuS, CoS, NiS, ZnS käyttäen saostettavaan nähden liukoisempaa MeS-tyyppiä olevaa metallisulfidia. Saostuksessa pH nousee asteittain niin, että esimerkiksi sinkkisulfidin (ZnS) saostuksessa sulfaattiliukoksen pH on välillä 6,2 - 7.
- 20

Kun US-patentin 2,755,172 menetelmässä lähtökohtana on raaka-aineen liuotus rikkihappoa tuottaen, merkitsee käytetty pH-alue 6,2 – 7 taloudellisesti raskasta neutralointitarvetta. Tämä seikka korostuu vielä siitäkin, kun neutralointi-

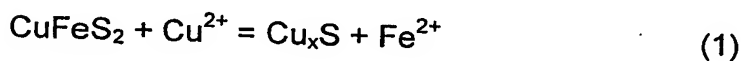
25 reagensseiksi ehdotetaan mm. ammoniakkia, lipeää tai Ca(OH)_2 :ta tai kun prosessin osavaiheeksi ehdotetaan reaktiota, jossa Fe^{3+} pelkistetään rikkivedyllä (H_2S) rikkiä, Fe^{2+} :aa ja H_2SO_4 :ää tuottaen.

Edellä mainittujen US-patenttien 2,568,963 ja 2,755,172 prosessien tietotaidon

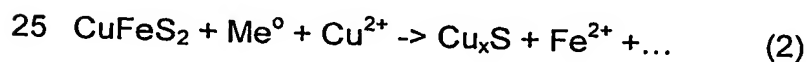
30 heikkous ja prosessien kemiallinen ja taloudellinen epäreaalisuus nyt noin 50 vuotta myöhemmin paljastuu useasta edellä mainittujen US-patenttien piirteestä. Ensinnäkin todellisuudessa luonnon sulfidimineraalit eivät pääsääntöisesti

ole vain tyyppiä MeS vaan niissä metalli/rikki-suhde (Me/S-suhde) vaihtelee laajoissa rajoissa. Useat metallisulfidit ovat seossulfideja siinä mielessä, että metalli (Me) korvautuu osittain muilla sulfideilla, esimerkiksi rikki korvautuu arseenilla, antimonilla puhumattakaan sulkeumarakeista ja muista rakenteellisista epätäydellisyyksistä verrattuna puhtaisiin MeS-tyyppisiin mallimineraaleihin. Seurauksena näistä edellä mainituista asioista on se, että US-patentin 2,755,172 mukainen menetelmä ei yksinkertaisesti toimi reaaliraaka-aineilla. US-patentin 2,568,963 mukaisella menetelmällä on paremmat edellytykset toimia, mutta siinä ei esitetä ratkaisua mm. rautataseiden ja happotaseiden hoitoon. Lisäksi US-patentissa 2,568,963 todetaan, että liuotukseen tarvitaan kuparirikastetta, koska muut ovat liuotukseen liian köyhiä. US-patentin 2,568,963 mukaisella menetelmällä ei myöskään saada kauppalaatuista metallista kupari-tuotetta.

15 Rikkaiden kuparirikasteiden tuottamisessa eräs reaktiotyyppi on



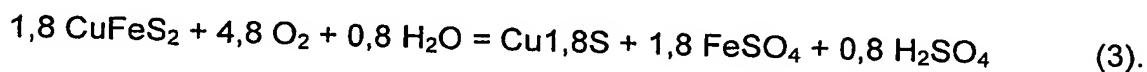
Reaktio (1) on todettu usein hitaaksi. Tämän vuoksi useasti ratkaisua on haettu pelkistävien olosuhteiden suunnalta. Pelkistiminä on käytetty esimerkiksi elementtistä kuparia (Cu^0), kromia (Cr^0), sinkkiä (Zn^0), kobolttia (Co^0), nikkeliä (Ni^0), tai rautaa (Fe^0), rikkidioksidia (SO_2) tai orgaanisia pelkistimiä. Vaikka laboratorio-olosuhteissa reaktioaika reaktiolle



on saatu yhdeksi tunniksi, on ymmärrettävä, että kontakti esimerkiksi Fe^0 -pulverin ja CuFeS_2 -rakeen kesken ei ole helppo ylläpitää todellisuudessa. Siinänsä itse perusajatus metallipulverin käytöstä on taloudellisista syistä kauppalisissa prosesseissa poissuljettu. SO_2 :n käyttö taas johtaa H_2SO_4 happoylimäärän syntymiseen prosessissa.

On lisäksi todettu, että kuparirikkaan kuparisulfidin (Cu_xS) tuottamiseen on periaatteessa kaksi tapaa, eli konversioon perustuva, reaktio (1) mukainen ja selektiivinen liuotusreitti hapanta reagenssia käyttäen. Tätä voidaan luonnehtia esimerkiksi reaktiolla (3)

5



Tyypillinen selektiiviseen liuotukseen perustuva prosessi tuottaa siis merkittävän määrän rikkihappoa ja ongelmallista FeSO_4 -liuosta ilman että kuparisulfidituotteen käyttöarvo sen sisältämien haitta-aineiden kuten FeS_2 :n ja silikaattien takia oleellisesti olisi kasvanut.

DE-patenttihakemuksen 2,207,382 mukaan CuFeS_2 -rikaste käsitellään kuparisulfaatin (CuSO_4) läsnäollessa konversiolla lämpötila-alueella $90 - 180^\circ\text{C}$ Cu_xS :ksi ja FeSO_4 :ksi. Saatu FeSO_4 -liuos hydrolysoidaan autoklaavissa lämpötila-alueella $180 - 230^\circ\text{C}$ kiinteäksi Fe^{3+} -yhdisteeksi ja H_2SO_4 -liuokseksi. Kiinteä kuparisulfidi (Cu_xS) liuotetaan H_2SO_4 :llä hapettaen CuSO_4 :ksi, joka elementtisellä kuparilla (Cu^0) tapahtuvan sementointipuhdistuksen jälkeen pelkistetään vedyllä kupariksi. DE-patenttihakemuksen 2,207,382 mukainen menetelmä on käyttökelpoinen puhtailla ja vain vähän esimerkiksi sinkkiä, lyijyä ja pyriittiä sisältävillä rikasteilla. Samantapaiset ongelmat sisältyvät myös CA-patentissa 1,069,317 ja US-patentissa 3,957,602 kuvattuihin menetelmiin. Näistä ensin mainitussa CuFeS_2 -rikaste konvergoidaan Cu_xS :ksi ja FeCl_2 -liuokseksi kloridiliuotuksella. Cu_xS liuotetaan ja puhdistusten jälkeen CuCl :sta pelkistetään metallinen kupari. FeCl_2 -liuoksesta poistetaan epäpuhtauksia ja elektrolyysillä FeCl_2 muutetaan FeCl_3 -liuokseksi ja metalliseksi raudaksi. Menetelmä voisi olla ihan hyvä, jollei tuotteen puhtaudella ja varsinkaan taloudella olisi mitään painoarvoa. US-patentin 3,957,602 mukainen menetelmä on perusversio kahdesta suhteellisen puhtaan kuparirikasteen käyttöön perustuvasta Cu_xS :n valmistukseen perustuvasta peruslinjasta. Tässä CuFeS_2 :n rauta siirretään Cu_xS :n liuotuksen yhteydessä jarosiitiksi. US-patentin 3,957,602 mukainen menetelmä ei ota huomioon mm. jalometallien ja MoS_2 :n talteenottoa, vaan sen käyttö tuo mukanaan lisäkustannuksia verrattuna olemassa oleviin valtamenetelmiin.

Lähemmäksi nyt esitettävää menetelmää tulee viitteissä Yuill W. A. et al, Copper Concentrate Enrichment Process, SME-AIME annual meeting, Los Angeles, California, 26 February – 1 March 1984 ja Bartlett R. W. A process for enriching chalcopyrite concentrates, New Orleans, 2-6 March 1986, pp. 227-246 kuvatut menetelmät. Mitä tulee ensimmäiseen vuonna 1984 Yuill et al:n esittämään vaihtoehtoon, niin sen pahimmat haittatekijät liittyvät 200 °C:n lämpötilassa suoritettuun liuotukseen ja lähes kaiken sulfidirikin, ja suurelta osin myös pyriittisen rikin hapettumiseen sulfaatiksi eli rikkihapoksi. Tilannetta yritetään parantaa kalkin käytöllä sekä liuotusautoklaavissa että konversioautoklaavissa ja lisäksi vielä liuosten kuparin poistossa. Saadulle konversiotuotteelle tehdään vielä vaahdotus, mikä aiheuttaa lisäkustannuksia ja todellisuudessa tässä prosessissa myös kupari- ja jalometallihäviöitä. Kaiken kaikkiaan saadulle rikkaalle Cu_xS -tuotteelle ei ole käytön kannalta edullisempaa jatkoprosessia, vaan Cu_xS -rikaste joutuu kilpailemaan perinteisen kuparirikasteen kanssa.

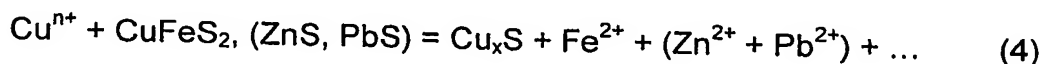
Toisessa Bartlett'in kuvaamassa prosessissa vuodelta 1987 autoklaavivaiheet on yhdistetty yhdeksi lämpötilassa 200 °C toimivaksi CuFeS_2 :n liuotuskonversiovaiheeksi. Laiteteknisesti prosessi on yksinkertaistunut. Silti H_2SO_4 :n syntyyn, raudan poistoon ja kalkin käyttöön liittyvät pulmat ovat suurelta osin säilyneet. Yksinkertaistumisen vastapainona CuFeS_2 -rikasteen konversioaste heikenee oleellisesti, tuotteeseen jää FeS_2 -kuparisulfidi-sekarakeita ja kuparisaanti loppurikasteeseen alenee esimerkiksi lisääntyneiden selektiiviseen lopputuotteen vaahdotukseen liittyvien pulmien takia. Sulaton kannalta saatu tuote ei esitetyllä ratkaisulla ole edelleenkään houkutteleva perinteiseen rikasteeseen verrattuna.

Esillä olevan keksinnön tarkoituksena on poistaa tekniikan tason mukaisia haittapuolia ja aikaansaada menetelmä kemiallisesti ja rakenteellisesti vaikeiden kupariraaka-aineiden käsittelyyn, joka menetelmä on sekä investointiteknisessä, prosessiteknisessä että ympäristösuojelullisessa mielessä tekniikan tasoon nähden tehokkaampi. Keksinnön olennaiset tunnusmerkit selviävät oheisista patenttivaatimuksista.

Keksinnön mukaista menetelmää sovellettaessa malmin louhinnan jälkeen malmi jaetaan kolmeen fraktioon: rikastettavaan fraktioon, kasa- tai vastaavaan liuotukseen kelpaavaan fraktioon, ja sivukivifraktioon. Keksinnön mukaisesti rikastettava fraktio käsitellään raaka-aineelle sopivalla menetelmällä, kuten 5 vaahdotus-, ominaispainoeroihin tai magneettisuuseroihin perustuvilla menetelmillä niin, että aikaansaadaan kaksi eri tyyppistä sulfidirikastetta. Ensimmäisen tyyppin sulfidirikaste edustaa suhteellisen huonosti liukenevaa rikastetta, joka sisältää esimerkiksi malmissa olleet jalometallit. Toisen tyyppin sulfidirikaste 10 edustaa taas arvokomponenttien saantien maksimointiin tähtäävää, jollain liuotusmenetelmällä liuotettavaa rikastetta. Rikasteiden tuottamisessa syntyvä jäte, rikastushiekka voidaan haluttaessa johtaa myös liuotukseen mahdollisen oksidisen materiaalin kanssa.

15 Rikastuksessa saatu liukeneva toisen tyyppin sulfidirikaste johdetaan sulfaattipohjaiseen, kloridipohjaiseen tai näiden yhdistelmällä aikaansaatuun liuotusvaiheeseen, johon voidaan tarvittaessa johtaa myös oksidisten materiaalien liuotuksesta saatu liuos. Liuotus tapahtuu edullisesti atmosfääriliuotuksena lämpötila-alueella 50 – 105 °C. Liuotus voidaan suorittaa myös autoklaavissa. Liuotusvaiheeseen johdetaan lisäksi ainakin osa liuotusvaiheen jälkeisen konversio- 20 vaiheen liuoksesta.

Toisen tyyppin rikasteen liuotuksesta saatu hapan liuos, kierrättämällä mahdollisesti väkevöidy, johdetaan yhteen ensimmäisen tyyppin sulfidirikasteen kanssa 25 lämpötila-alueella 90 – 200 °C, edullisesti lämpötila-alueella 150 – 190 °C, suoritettavaan konversiovaiheeseen. Tällöin tapahtuvan periaatereaktion (4)

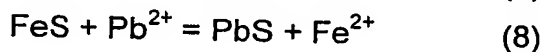
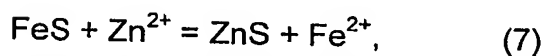


30 seurauksena saadaan edullisesti jalometallit sisältävä rikas Cu_xS -rikaste, joka johdetaan jatkokäsittelyyn esimerkiksi raakakuparin valmistukseen. Riippuen esimerkiksi kupari-sinkki-lyijy-rauta-sulfidipitoisuussuhteista lähtömalmissa ja liuotukseen menevässä romuluonteisessa raaka-aineessa konversion jälkeinen

liuos menee alussa kokonaan kiertoon liuotukseen tai sitten osa siitä, tasapainolanteessa osa kiertoliuoksesta, johdetaan ainakin yhteen kuparin konversiota seuraavaan konversiovaiheeseen, jossa esimerkiksi liuoksen Zn^{2+} ja/tai Pb^{2+} saostuu rautasulfidin läsnä ollessa sulfidina joko reaktioiden (5) ja (6) tai reaktioiden (7) ja (8)



10 tai



15 seurauksena. Lyijysulfidin (PbS) valmistus tässä edellyttää sellaista liuospohjaa, kuten kloridiliuos tai sulfaatti kloridi – sekaliuos, johon Pb^{2+} on liukoinen.

Näissä tapauksissa sinkkisulfidi (ZnS) ja lyijysulfidi (PbS) voidaan saostaa yhdessä tai erikseen, riippuen mm. sinkin ja lyijyn pitoisuussuhteista ja sinkkisulfidin ja lyijysulfidin jatkoprosessoinnista. $Fe_{1-x}S$:n käyttö edellyttää joko autoklaaviolosuhteita, tai jonkin Fe^{3+} :n pelkistimen käyttöä. Troiliitin (FeS) käyttö ZnS :n ja PbS :n saostamiseen on siinä mielessä edullista, että ko. reaktiot ovat hyvin nopeita jo huoneenlämpötilassa. Koska ennen ZnS :n ja PbS :n saostusta syöttöliuos voidaan puhdistaa tunnetuilla menetelmillä helposti Pb :n ja Zn :n tyyppillisistä epäpuhtauksista, on edellä kuvattu osaprosessi varsin sopiva esivaihe myös mm. sekä Pb :n että Zn :n pyrometallurgiseen valmistukseen.

Pyriitin (FeS_2) käyttö reagenssina $Fe_{1-x}S$:n tai FeS :n tuottamiseen voi olla perusteltua esimerkiksi siitä syystä, että pyriitti tulee malmin käsittelyn sivutuotteenä valmiiksi hienojakoisena, tai kun pyrrotiittiä ($Fe_{1-x}S$) ei lähistöllä ole tai pyrrotiitti pitäisi louhia erikseen. Lisäksi FeS_2 sisältää usein mm. kultaa, mikä tulee tällöin sinkkisulfidin ja/tai lyijysulfidin saostuksen yhteydessä talteen.

Keksinnön mukaisen menetelmän konversiovaiheesta saatava ja liuotusvaiheisiin palautettavassa kiertoliuoksessa on pääkomponentteina hapon lisäksi rautaa. Rauta poistetaan pääasiassa toisen tyyppin sulfidirikasteen liuotuksen yhteydessä oksidina, oksihydraattina tai hydronium-alkali-jarosiittina. Isommille rauta-pitoisuuksille käyttökelpoinen on myös korotetussa lämpötilassa tehty happoa regeneroiva termohydrolyysi.

Se, mikä takaa keksinnön mukaisen menetelmän prosessikokonaisuuden optimaalouden ja yleensä tehokkaan toiminnan, liittyy kunkin osavaiheen mineraalikohtaiseen hallintaan ja siihen, että ensimmäisen ja toisen tyyppin rikasteiden aikaansaamisessa käytettäviä vaahdotusprosesseja kontrolloidaan edullisesti esimerkiksi mineraalikohtaisin US-patentissa 5,108,495 ja US-patentissa 4.561,970 kuvatuin sähkökemiallisin mittauksin. Samanlainen menettely toteutetaan myös muille prosessivaiheille, kuten liuotuksessa ja konversiossa.

Tällä tavoin varsinkin rikin kemiaa, liukoisten komponenttien pitoisuuksia, eri mineraalien hapetustasoa mittaamalla ja säätämällä suoraan in situ olosuhteissa kukin osavaihe on saatu menemään parhaalla mahdollisella tavalla. Esimerkiksi jalometalleja sisältävän kalkopyriittipohjaisen (CuFeS_2) malmin liuotukseen liittyen pari hyvin tärkeää yksityiskohtaa ovat CuFeS_2 :n liuotus tarvittaessa atmosfäärisissä olosuhteissa ja kullan sekä hopean ja niiden mineraalien liuotus sulfaatti- tai kloridipohjaisissa liuoksissa sulfidimineraaleja sisältävissä lietteissä. CuFeS_2 :n liuotus suoritetaan tavallisesti lämpötila-alueella 50 – 105 °C.

Keksinnön mukaisen menetelmän mukaan tällöin esimerkiksi jalometallit saadaan liuokseen hyvällä saannilla. Tärkeää on lisäksi ylläpitää tiettyä potentiaalitasoa itse CuFeS_2 :lla, tiettyjä HSO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$, $\text{S}_5\text{O}_6^{3-}$ jne. suhteita liuoksessa ja mineraalien pinnoilla. Vaahdotuksessa vastaavien menetelmien käyttö takaa tulokset, jotka ovat lähellä puhtaaksijauhatustasteen määräämiä rajoja.

Hyvä alue CuFeS_2 :n liuotuksessa sijaitsee mm. raaka-aineesta riippuen tavanomaisesti välillä +450 - +650 mV vs AgCl/Ag . Samanaikaisesti kuitenkin $\text{Cu}_{1,96}\text{S}$:n potentiaalin tulee olla selvästi alempi ja esim. hopea(Ag^0)-elektrodin

potentiaalin mieluummin alle +200 mV:a. Samaan tapaan kullan liuotusta ohjaten kulta ja hopea siirtyvät liuokseen tiosulfaattikomplekseina ja ne saadaan Cu_xS -tuotteeseen konversiossa yhdessä ensimmäisen tyypin sulfidirikasteen jalometallien kanssa. Alhainen potentiaalitaso liuotuksessa voi johtaa mm. hopeasulfidin AgS_x :n saostumiseen, korkea potentiaalitaso taas synnyttää rikkirikkaita polytionaatteja, jotka poistavat mm. kulta liuoksesta usealla eri tavalla. On sinänsä luonnollista että tehokkaassa liuotuksessa on hyvä olla mukana mm. pyriittiä, säädetty määrä sulfiittia, tai hiiltä. Lisäksi kiertoliuosten sisältämiä katalyyttisiä aineita, kuten nikkeliä ja kobolttia, voidaan käyttää edullisesti prosessin osavaiheiden säädössä.

Keksintöä selostetaan lähemmin seuraavassa viitaten oheiseen piirustukseen, joka kuvio esittää erästä keksinnön edullista sovellutusmuotoa virtauskaaviona.

15 Kuvion mukaisesti kuparipohjainen malmi louhitaan 1 ja louhittu malmi jaetaan eri fraktioihin: jätteeseen 2, oksideja sisältävään fraktioon 3 ja rikastettavaan fraktioon 4. Oksidit sisältävä fraktio 3 johdetaan oksidiliuotukseen 5, johon syötetään osa keksinnön mukaisen menetelmän konversiovaiheesta 11 kierrätettävää sulfaattiliuosta 12 ja haluttaessa myös kuparipitoista romua 6. Oksidiliuotuksesta saatava liuos 20 johdetaan toisen tyypin rikasteen 8 liuotukseen, kun taas liukenematta jäänyt osa menee oksidiliuotuksen jätteeseen 21.

Vaahdotuksella 19 tapahtuvassa rikastuksessa fraktio 4 jaetaan kahdeksi rikasteeksi: ensimmäisen tyypin rikaste 7, joka sisältää pääasiassa huonosti liukenevia komponentteja, kuten jalometalleja, ja toisen tyypin rikaste 8, joka sisältää pääasiassa liukenevia komponentteja. Toisen tyypin rikaste 8 johdetaan liuotukseen 9, johon lisäksi syötetään rikkihappoa 10 sekä oksidiliuotuksesta 5 saatavaa liuosta 20. Liuotusvaiheeseen 9 johdetaan myös ainakin osa konversiovaiheesta 11 saatavasta sulfaattiliuoksesta 12.

30 Liuotusvaiheessa 9 kuparisulfidipohjainen rikaste 8 liuotetaan ja neutraloidaan, jolloin liuotuksessa 9 rauta saadaan jätteeseen 15. Liuotuksesta 9 saatava liuos

13 johdetaan konversiovaiheeseen 11, johon lisäksi johdetaan ensimmäisen tyypin rikaste 7. Konversiovaiheessa 11 kupari muutetaan uudelleen jalometallit sisältävään sulfidimuotoon konversiovaiheeseen 11 syötettävän ensimmäisen tyypin rikasteen 7 sisältämän rautasulfidin avulla. Jalometallit sisältävä kupari-
 5 sulfidi 14 poistetaan konversiovaiheesta 11 ja johdetaan edelleen käsiteltäväksi. Osa konversiovaiheen 11 sulfaattiliuoksesta 12 palautetaan takaisin toisen tyypin rikasteen 8 liuotusvaiheeseen 9 sekä oksidiliuotusvaiheeseen 5, kun taas osa sulfaattiliuoksesta 12 johdetaan edullisesti esimerkiksi toiseen konversio-
 vaiheeseen 16 esimerkiksi liuoksen sisältämän sinkin ja lyijyn muuttamiseksi
 10 sulfidimuotoon konversiovaiheeseen 16 syötettävän rautasulfidin 17 avulla ja sinkin ja lyijyn poistamiseksi 18 edelleen käsittelyä varten. Toisen konversiovaiheen 16 liuos yhdistetään ensimmäisen konversiovaiheen 11 sulfaattiliuokseen 12 ja palautetaan vastaavasti edeltäviin prosessivaiheisiin.

15 Esimerkki

Keksinnön mukaista menetelmää sovellettiin sinkkiköyhään kuparisulfidipyriittimalmiin, jota käsiteltiin kaikkiaan 447 kg, joka sisälsi 1,6 paino-% kuparia ja 0,47 paino-% sinkkiä. Rikastuksen yhteydessä erotettiin käsiteltävästä rikas-
 20 teesta sinkkisulfidirikaste, joka johdettiin jatkoprosessointiin sinänsä tunnetulla tavalla. Keksinnön mukaisesti käsiteltävä rikaste jaettiin jatkokäsittelyä varten kahteen osaan, ykkösrikasteeseen (8,7 kg) ja kakkosrikasteeseen (32,4 kg). Ykkösrikaste sisälsi runsaasti vaikeasti liukenevaa kalkopyriittiä, (CuFeS_2) siten, että ykkösrikasteessa oli 2,1 kg kuparia, 3,5 kg rautaa, 4,1 kg rikkiä sekä lisäksi
 25 pieni määrä 0,1 kg sinkkiä. Kakkosrikasteessa oli runsaasti kuparin lisäksi pyriittiä (FeS_2) niin, että kakkosrikaste sisälsi 4,2 kg kuparia, 11,7 kg rautaa ja 13,8 kg rikkiä sekä 0,7 kg sinkkiä.

Kakkosrikaste johdettiin ensin lämpötilassa 100 – 105 °C tapahtuvaan rikkihap-
 30 poliutukseen hapettavissa olosuhteissa. Liuotuksesta saatava rikkihappoinen liuos, joka sisälsi 77 g/l kuparia, 59 g/sinkkiä ja 30 g/l rautaa, johdettiin edelleen lämpötilassa 160 - 170 °C tapahtuvaan konversiovaiheeseen, johon syötettiin

myös ykkösrikaste. Edellä mainitun periaatereaktion (4) mukaisesti liuoksessa oleva kupari muutettiin ykkösrikasteessa olevan raudan avulla kuparisulfidi (Cu_xS)-muotoon samalla kuin ykkösrikasteessa jo valmiiksi sulfidimuodossa oleva pysyi sulfidisena. Tällöin saatiin syntymään 10,7 kg rikastetta, jossa kuparia oli 5,9 kg.

Konversiovaiheessa muodostettu liuos, joka sisälsi periaatereaktion (4) mukaisesti liukoiseen muotoon saatetun raudan sekä sinkkiä, palautettiin osittain takaisin kakkosrikasteen liuotusvaiheeseen, josta rautaa poistettiin 40,1 kg liuotusjätteenä ja jarosiittisakkana. Osa konversiovaiheen liuoksesta johdettiin uuteen kakkoskonversiovaiheeseen, jossa sinkki saostettiin troiliitin (FeS) avulla sulfidina periaatereaktion (7) mukaisesti. Sinkkisulfidirikastetta saatiin 1,2 kg, joka yhdistettiin rikastuksen yhteydessä saatuun sinkkisulfidirikasteeseen ja kuljetettiin edelleen käsiteltäväksi. Kakkoskonversiovaiheesta saatu rautasulfaattiliuos palautettiin yhdessä ensimmäisen konversiovaiheen liuoksen kanssa takaisin kakkosrikasteen liuotusvaiheeseen.

PATENTTIVAATIMUKSET

1. Menetelmä rikasteiden, erityisesti kuparisulfidipohjaisista malmeista aikaan-
 saatujen rikasteiden käsittelemiseksi, **tunnettu** siitä, että malmin rikastuksessa
 5 saatava käsiteltävä rikaste (4) jaetaan kahteen osaan, pääasiassa huonosti liu-
 kenevia komponentteja sisältävään rikasteeseen (7) ja pääasiassa liukenevia
 komponentteja sisältävään rikasteeseen (8), ja että liukenevia komponentteja
 sisältävä rikaste (8) johdetaan liuotusvaiheeseen (9), josta saatava liuos (13)
 johdetaan ainakin yhteen konversiovaiheeseen (11,16), ja että virtaussuunnas-
 10 sa ensimmäiseen konversiovaiheeseen (11) syötetään huonosti liukenevia
 komponentteja sisältävä rikaste (7), ja että virtaussuunnassa ensimmäisessä
 konversiovaiheessa (11) ainakin liuoksessa oleva kupari muutetaan sulfidimuo-
 toon huonosti liukenevia komponentteja sisältävän rikasteen (7) sulfidimuodos-
 sa olevan raudan avulla, ja että ainakin osa konversiovaiheesta (11,16) saata-
 15 vasta liuksesta (12) palautetaan liuotusvaiheeseen (9).

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että virtaus-
 suunnassa ensimmäistä konversiovaihetta seuraavissa konversiovaiheissa (16)
 eri metallikomponentit muutetaan sulfidimuotoon konversiovaiheeseen syötet-
 20 tävän sulfidimuodossa olevan raudan (17) avulla.

3. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että liuotus
 (9) tapahtuu atmosfääriliuotuksena lämpötilassa 50 – 105 °C.

- 25 4. Patenttivaatimuksen 1 tai 2 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että liuotus
 (9) tapahtuu autoklaaviliuotuksena.

5. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu**
 siitä, että konversiovaihe (11,16) suoritetaan lämpötilassa 90 – 200 °C.

- 30 6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että konversio-
 vaihe (11,16) suoritetaan lämpötilassa 150 – 190 °C.

7. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että virtaussuunnassa ensimmäiseen konversiovaiheeseen (11) lisättävä rauta on kalkopyriittiä (CuFeS_2).
- 5
8. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että virtaussuunnassa ensimmäistä konversiovaihetta seuraavaan konversiovaiheeseen (16) lisättävä rauta on troiliittia (FeS).
- 10
9. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen 1 - 6 mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että virtaussuunnassa ensimmäistä konversiovaihetta seuraavaan konversiovaiheeseen (16) lisättävä rauta on pyrroliittiä (Fe_{1-x}S).
- 10.
10. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rikasteiden aikaansaamisessa käytettävää vaahdotusprosessia (19) kontrolloidaan mineraalikohtaisin sähkökemiallisin mittauksin.
- 15
11. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rikasteen käsittelyssä käytettävää liuotusvaihetta (9) kontrolloidaan mineraalikohtaisin sähkökemiallisin mittauksin.
- 20
12. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että rikasteen käsittelyssä käytettävää konversiovaihetta (11,16) kontrolloidaan mineraalikohtaisin sähkökemiallisin mittauksin.
- 25
13. Jonkin edellä olevan patenttivaatimuksen mukainen menetelmä, **tunnettu** siitä, että virtaussuunnassa ensimmäisessä konversiovaiheessa (11) otetaan talteen rikasteissa olevat jalometallit.

